

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

M^{me} CORTYL-LACAU

PREMIERE THESE

Dégradation des Hauts Polymères

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20 Mars 1953 devant la Commission d'examen

M. BAUER

Président

M^{lle} CAUCHOIS

M. CHAMPETIER

} *Examineurs*

N° D'ORDRE : 401

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

M^{me} CORTYL-LACAU

PREMIERE THESE

Dégradation des Hauts Polymères

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 20 Mars 1953 devant la Commission d'examen

M. BAUER

Président

M^{lle} CAUCHOIS

M. CHAMPETIER

} *Examineurs*

L'EMANCIPATRICE, 3, rue de Pondichéry, Paris-XV*

1954

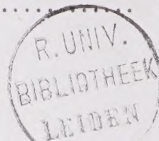
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. A. CHATELET.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).
A. DENJOY	T	Théorie des Fonctions.	CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
L. LUTAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	P. DRACH	T	Zoologie.
E. DARMOIS	T	Enseignement de Physique.	KASTLER	T	Physique.
Robert LÉVY	T	Physiologie comparée.	CHATELET	T	Arithmétique et Théorie des nombres.
M ^{me} RAMART-LUCAS	T	Chimie organique.	EPHRUSSI	T	Génétique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
PAUTHENIER	T	Electrotechnique générale.	BAUER	T	Chimie - Physique.
De BROGLIE	T	Théories physiques.	RIVIERE	T	Géologie (P.C.B.).
JOB	T	Chimie générale.	GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	LUCAS	T	Physique.
COMBES	T	Physiologie végétale.	A. THOMAS	T	Evolution des êtres organisés.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	ARNULF		Optique appliquée.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	MAX MORAND		Physique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	SOLEILLET		Physique.
TOUSSAINT	T	Technique aéronautique.	FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	DANJON	T	Astronomie.
G. RIBAUD	T	Hautes températures.	FROMAGEOT	T	Chimie biologique.
CHAZY	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.
CROZE	T	Physique théorique et Physique céleste.	JANET	T	Mathématiques générales.
DUPONT	T	Théories chimiques.	PETIT	T	Biologie maritime.
VALIRON	T	Calcul différentiel et Calcul intégral.	QUENEY	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	GALLIEN	T	Biologie animale (P.C.B.).
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	EICHHORN		Biologie végétale (P.C.B.).
Jacques BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	DE CUGNAC		Biologie végétale (P.C.B.).
AUBEL	T	Chimie biologique.	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie - Physique.
M ^{me} JOLIOT-CURIE	T	Physique générale et Radioactivité.	THELLIER		Physique du Globe.
PLANTEFOL	T	Botanique.	AUDUBERT		Electrochimie.
CABANNES	T	Recherches physiques.	L'HÉRITIER		Génétique.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	GRIVET	T	Radio-Electricité.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	PONCIN		Mécanique des fluides.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	THIRY	T	Mécanique appliquée.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DUBREIL		Mathématiques générales.
WYART	T	Minéralogie.	QUELET		Chimie (P.C.B.).
TEISSIER	T	Zoologie.	CAGNIARD		Géophysique appliquée.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	CHAMPETIER		Chimie appliquée.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	CUVILLIER		Géologie structurale et Géologie appliquée.
MONNIER		Physiologie générale.	JUNG	T	Pétrographie.
PIVETEAU	T	Géologie.	TRILLAT		Physique (P.C.B.).
ROCARD	T	Physique.	WIEMANN		Chimie (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N. Supérieure).	JACQUINOT		Physique (P.C.B.).
SCHAEFFER	T	Physiologie des fonctions.	VASSY		Physique de l'atmosphère.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	DESTOUCHES		Théories physiques.
FAYARD	T	Mécanique générale.	M. PRUVOST	T	Géologie.
COULOMB	T	Physique du Globe.	AMIEL		Chimie (P.C.B.).
			HOCART		Minéralogie.
			MACHEBEUF		Microbiologie.
			J.-P. MATHIEU		Physique (P.C.B.).
			COUTEAUX		Biologie animale (P.C.B.).
			MAY		Biologie animale (P.C.B.).
			CHOQUET		Calcul différentiel.
			FELDMANN		Biologie (P.C.B.).
			GUINIER		Physique (P.C.B.).
			JOST		Biologie (P.C.B.).

Secrétaire Ch. MONIER.



Dégradation des hauts polymères Réactions de scissions au cours de l'oxydation du GR-S en solution

I. - Partie expérimentale*

Par Mme J. CORTYL-LACAU

Ingénieur-Docteur.

L'étude de l'oxydation du GR-S en solution permet de déterminer le mécanisme des réactions de scissions dans les hauts polymères possédant des doubles liaisons. Le dosage simultané des doubles liaisons, des scissions, de l'oxygène absorbé et des peroxydes formés au cours de la dégradation met en relief le fait que les réactions de saturation, scission et peroxydation sont liées par des relations simples.

Les peroxydes initient la dégradation en présence d'oxygène gazeux, mais sont sans effet si l'on opère sous vide. Il semble que la dégradation se propage par l'intermédiaire de radicaux peroxydiques formés par action de l'oxygène gazeux sur le polymère.

Ces radicaux instables seraient susceptibles soit de produire des scissions et des réactions de saturation, soit de se stabiliser.

Le vieillissement et la dégradation des substances polymérisées sont dus à l'action de l'oxygène, l'ozone, la lumière et la chaleur (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9).

Ces agents provoquent dans les macromolécules des réactions de deux types, simultanées mais divergentes : « pontage », c'est-à-dire création de liaisons transversales ou « ponts » entre les chaînes spatiales, et « scissions », c'est-à-dire rupture des chaînes.

C'est à l'étude des scissions que ce travail est limité. La principale difficulté qui se présente pour étudier ce phénomène réside dans le fait que les scissions et les ponts se produisent simultanément et ont des effets opposés. La prédominance d'une réaction sur l'autre dépend des conditions de vieillissement et de la structure chimique du polymère.

Mesrobian et Tobolsky (10) ont pu isoler le phénomène de scission en étudiant la relaxation sous tension continue, tandis qu'ils déterminaient l'effet global par des mesures sous tension intermittente.

Une autre possibilité d'isoler les scissions consiste à opérer en solution relativement diluée, ce qui a pour effet d'éloigner les chaînes de polymère les unes des autres, et

de diminuer ainsi la probabilité de pontage. C'est le procédé que nous avons utilisé.

Pour étudier la dégradation du GR-S, nous avons mis au point une nouvelle technique qui permet de doser simultanément les doubles liaisons, l'oxygène absorbé, les peroxydes formés et les scissions.

L'échantillon utilisé au laboratoire pour étudier la dégradation est un morceau d'un kilogramme de GR-S qui nous a été fourni par la U.S. Rubber Co. Cet échantillon a été obtenu par copolymérisation du butadiène (75 % en poids) et du styrène (25 % en poids).

Après extraction à l'acétone de l'antioxygène incorporé au cours de la fabrication (11) (500 cc/10 g GR-S finement divisé), l'échantillon a été dissout dans le toluène (10 g/500 cc) et fractionné par précipitation à l'alcool (14).

La masse moléculaire des fractions a été déterminée par viscosimétrie (13) à l'aide d'un viscosimètre du type d'Ostwald. Les mesures ont été faites au thermostat à 25°.

La relation entre la masse moléculaire et la viscosité a été déterminée par Scott (12) :

$$[\eta] = 5,25 \cdot 10^{-4} M^{2/3}$$

M représente la masse moléculaire et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque définie par (13) :

$$[\eta] = \frac{\ln \eta_r}{\gamma}$$

où γ est la concentration du polymère dans le solvant en g/litre et η_r la viscosité relative de la solution par rapport au solvant mesurée par le rapport des temps d'écoulement de la solution et du même volume de solvant pur.

L'erreur commise sur la mesure de la concentration, déterminée par évaporation du solvant et pesée, est de l'ordre de 0,4 %.

L'erreur, comprise entre 2 et 25 %, sur la mesure de la masse moléculaire varie avec celle-ci selon la loi

$$\frac{dM}{M} = \frac{1}{[\eta]} d[\eta]$$

La mesure de la masse moléculaire peut être faite par d'autres méthodes que la viscosimétrie : la pression osmotique, l'abaissement du point de congélation, la pression de vapeur mesurent la masse moléculaire moyenne en nombre M_n tandis que la diffusion de la lumière permet d'obtenir la masse moléculaire en poids M_w .

Pour que la masse moléculaire viscosimétrique M_v ait la même valeur que M_n et M_w , il faut ou bien que toutes les molécules de la fraction aient sensiblement la même masse

(*) Ce mémoire résume les principaux résultats d'une thèse soutenue à Paris le 20 mars 1953.

moléculaire, ou bien que les petites masses moléculaires soient compensées par de très grosses masses moléculaires. Il est donc nécessaire d'utiliser des fractions étroites de polymère (14).

Scissions.

Une molécule de polymère a subi une scission lorsqu'elle a été coupée en deux tronçons. Ceux-ci ne sont identiques que si la coupure s'est produite au milieu de la molécule.

Le nombre de tronçons l est lié au nombre de scissions C par la relation

$$l = C + 1$$

l peut être déterminé par le rapport de la masse moléculaire initiale M_0 à la masse moléculaire $M_n(t)$ du produit au temps t après scission, à condition que $M_n(t)$ représente la masse moléculaire moyenne en nombre et que la fraction de masse moléculaire M_0 soit homogène (15). On peut donc écrire :

$$C = \frac{M_0}{M_n(t)} - 1$$

Pour déterminer C à partir de la masse moléculaire moyenne en poids M_w ou de la masse moléculaire viscosimétrique M_v de la fraction dégradée, il est nécessaire de connaître les fonctions de distribution en nombre et en poids.

Nous avons établi les courbes expérimentales de distribution du GR-S totalement et partiellement dégradé. Elles ne confirment aucune des théories statistiques de la dégradation des molécules à longues chaînes. Dans tous les cas, les produits dégradés sont plus homogènes que ne le prévoient les théories (16, 17, 18). Nous admettons donc que les fractions dégradées sont suffisamment homogènes pour que le nombre de scissions soit mesuré approximativement par la relation

$$C = \frac{M_0}{M_v} - 1$$

Dosage des doubles liaisons.

La détermination du nombre de doubles liaisons est indispensable pour l'étude de la dégradation, car ce sont ces doubles liaisons qui sont responsables des effets de l'oxygène sur le GR-S.

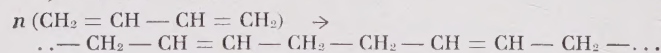
Il est possible de calculer a priori le nombre de doubles liaisons d'une chaîne de masse moléculaire donnée, à condition toutefois que le polymère n'ait subi aucune altération chimique susceptible de modifier le degré de saturation.

Connaissant la composition du mélange utilisé pour la fabrication du GR-S (butadiène 75 g %, styrolène 25 g %) on calcule facilement les nombres respectifs de molécules de monomères de chaque espèce nécessaires pour former 100 g de polymère, soit :

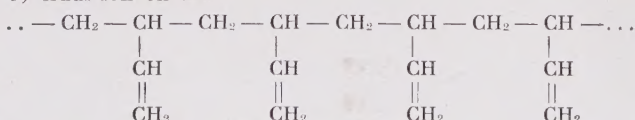
1,39 moles de butadiène et
0,24 moles de styrolène.

La polymérisation du butadiène peut se faire par deux mécanismes :

a) Addition en 1-4



b) Addition en 1-2



En réalité, ces deux processus se produisent simultanément. Kolthoff (19) a établi que, dans le GR-S polymérisé en émulsion à 40°, 20 % ($\pm 0,5$ %) des doubles liaisons sont latérales. Elles sont dues à l'addition en 1-2 et elles n'ont pas la même réactivité que celles en chaîne.

Les doubles liaisons du noyau benzénique du styrolène n'intervenant pas dans les réactions de dégradation, nous ne déterminerons que les doubles liaisons de la chaîne dont

le nombre est au plus égal au nombre de chaînons élémentaires de butadiène, quel que soit le processus de polymérisation en 1-4 ou 1-2.

La méthode employée est celle de Kemp et Peters (20). Elle consiste à faire réagir le protochlorure d'iode sur les doubles liaisons et à doser ICl en excès par l'hyposulfite en présence d'iodure de potassium.

Nous avons apporté certaines modifications à cette méthode étant donné qu'elle s'applique plus particulièrement aux caoutchoucs vulcanisés.

Au lieu de dissoudre le polymère dans le paradichlorobenzène à 200°, ce qui aurait risqué de dégrader le GR-S, nous avons mélangé à température ambiante 5 cc de solution de GR-S dans le toluène (5 g/l) à une solution de 10 g de paradichlorobenzène dans 5 cc de chloroforme. Après addition de 5 cc d'ICl (solution 0,2 N dans CCl_4), nous avons dosé l'excès d'ICl selon la méthode indiquée. La quantité totale d'ICl mise en contact avec la solution est déterminée par un dosage à blanc qui consiste à remplacer dans le mélange ci-dessus les 5 cc de solution de polymère par 5 cc de toluène. On évite ainsi les erreurs dues à la réaction de substitution d'ICl sur le toluène, réaction qui entache les résultats d'une erreur de 3-5 % par excès.

Cette méthode donne des résultats reproductibles à 5 % près. Elle nous a permis de suivre la disparition progressive des doubles liaisons pendant l'oxydation du GR-S en solution.

Dosage des peroxydes.

Le dosage des peroxydes est basé sur la méthode mise au point par Bolland et ses collaborateurs (21).

Elle consiste en principe à oxyder le sulfate ferreux par les peroxydes, et à doser le nombre d'ions Fe^{+3} formés.

Nous avons dû modifier la technique habituelle qui n'était pas applicable directement au GR-S, ce polymère n'étant pas soluble dans le mélange méthanol-benzène employé pour le caoutchouc naturel.

Le réactif est une solution fraîchement préparée contenant 0,1 cc de SO_3H_2 5N, 0,4 g de sel de Mohr, 0,1 g de SCNNH_4 dans 20 cc de méthanol débarrassé de l'oxygène par ébullition.

On mélange 3 cc de réactif, 1 cc de solution de polymère (à 5 g/l) et 16 cc de toluène. Le mélange vire au rouge. On mesure l'intensité de la couleur (le pouvoir absorbant) au moyen d'un électrophotomètre préalablement étalonné à l'aide d'une solution connue de chlorure ferrique, ce qui donne le nombre total d'ions ferriques dus :

1° aux peroxydes formés dans la solution de polymère,

2° à l'oxygène dissous dans le toluène. Le nombre de ces derniers est déterminé par une expérience directe sur le toluène pur.

La valeur de cette méthode a été vérifiée au moyen d'une solution standard de peroxyde de benzoyle dans le toluène (0,05 g/l).

La précision est de 2-4 %.

Dosage de l'oxygène.

Nous avons étudié :

1° la dégradation par oxydation du GR-S sous différentes pressions d'oxygène;

2° dans certains cas, la vitesse d'absorption de l'oxygène par le polymère.

Dosage de l'oxygène présent.

La dégradation du GR-S en solution a été étudiée dans des tubes de Pyrex scellés pour éviter l'évaporation du solvant à haute température.

Nous avons employé soit des ampoules, soit des viscosimètres du type d'Ostwald dont les deux branches supérieures sont réunies en une branche unique qui est scellée.

Le viscosimètre scellé permet de mesurer la viscosité de la solution sous une pression déterminée, à une température donnée et la mesure de la quantité d'oxygène présent se fait par détermination du volume du récipient.

On peut diminuer à volonté la quantité d'oxygène en scellant des viscosimètres sous pression réduite.

Dosage de l'oxygène absorbé.

L'étude de la vitesse d'absorption de l'oxygène a fait l'objet de nombreuses publications. Il semble que les premières mesures de ce type soient dues à Peachey (22) en 1912. Plus tard, Dufraisse (23, 24) a mesuré la vitesse d'absorption de l'oxygène par le caoutchouc au moyen d'éprouvettes reliées à des manomètres à mercure. Cette méthode a été reprise par van Amerongen en 1944 (25).

D'autres auteurs ont trouvé préférable d'étudier la vitesse d'absorption à pression constante (26, 27, 28, 29), l'oxygène nécessaire à l'oxydation étant fourni au cours de la réaction par électrolyse d'une solution acide.

L'appareil que nous avons employé est un manomètre différentiel. Il se compose essentiellement de deux ampoules scellées et reliées entre elles par un tube en U dans lequel se trouve le liquide manométrique. L'une des ampoules contient la solution de polymère et l'autre le solvant pur; la pression de vapeur du solvant s'exerce alors également des deux côtés du tube manométrique quelle que soit la température. On peut négliger la différence des tensions de vapeur du solvant pur et de la solution, qui est de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure, à la concentration et à la température de l'expérience.

Pour éviter que les gaz formés pendant l'oxydation (H_2O , CO_2 , HCO_2H) (30, 31, 32) ne modifient la pression, des pièges à chaux vive C ont été ménagés entre les ampoules A, A' et le tube manométrique M.

Le liquide manométrique employé est de la glycérine pure.

L'appareil est représenté sur la figure 1.

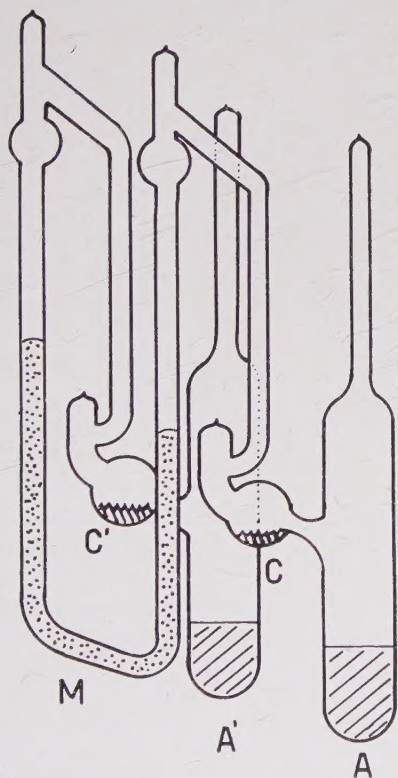


Fig. 1. — Manomètre différentiel.

MÉTHODE GÉNÉRALE

Nous avons étudié la cinétique de la dégradation en déterminant simultanément en fonction du temps la variation du nombre de doubles liaisons, de scissions, de peroxydes et l'oxygène absorbé pendant l'oxydation du GR-S en solution.

La solution à dégrader est chauffée à l'étuve (réglée à $\pm 1^\circ$) dans des ampoules scellées, immergées dans un bain d'huile.

Chaque ampoule permet le dosage simultané des doubles liaisons, des scissions et des peroxydes, après chauffage pendant un temps déterminé.

La mesure de l'absorption de l'oxygène se fait au moyen d'un manomètre chauffé dans la même enceinte.

Un viscosimètre permet de suivre la dégradation et de déterminer quand le chauffage d'une ampoule doit être interrompu à un stade donné.

Le domaine de température exploré est de 80° à 140° C.

Cette manière de procéder a l'avantage de donner des mesures simultanées des vitesses des différentes réactions et nous a permis d'élucider le mécanisme de la dégradation.

Effet du solvant.

Pour déterminer l'influence de la nature du solvant sur la dégradation, nous avons comparé les courbes de variation de la viscosité d'une fraction dissoute dans le tétrachlorure de carbone et dans le toluène, et constaté que la variation de la viscosité (fraction de masse mol. moyenne 100.000) en fonction du temps de chauffage à 110° est sensiblement la même pour les deux solvants.

Toutes les expériences qui seront décrites plus loin ont été faites avec le toluène.

Effet de la concentration.

Nous nous sommes proposé d'étudier la réaction de scission isolée de la formation des ponts.

Les ponts intermoléculaires ne peuvent se produire que si les molécules de polymère sont suffisamment proches les unes des autres; il y a alors compétition entre formation de ponts et scission, et la masse moléculaire du produit dégradé doit être plus élevée que s'il ne se produit que des scissions. En étudiant la variation de la masse moléculaire d'une fraction dégradée à différentes concentrations (1 à 10 g/l), nous avons constaté que, quelle que soit la concentration, la masse moléculaire du produit dégradé par l'air en excès atteint toujours la même valeur-limite.

Donc, à ces dilutions, la formation de ponts est négligeable. Ce résultat s'explique par le fait que la réaction de pont étant bimoléculaire par rapport au polymère, la dilution diminue considérablement la probabilité de pontage.

Toutes les expériences ultérieures ont été faites à la concentration de 5 g de polymère par litre de solvant, pour laquelle les viscosités des diverses fractions sont mesurées avec une bonne précision. Nous n'avons pas pu étudier la dégradation à des concentrations supérieures à 10 g/l, la viscosité de la solution devenant trop élevée.

Reproductibilité.

Nous avons vérifié que la fréquence des mesures ne modifiait pas le processus de dégradation. Si l'on interrompt le chauffage d'une solution de polymère et si l'on laisse refroidir à température ambiante, on retrouve, quelle que soit la durée de l'interruption, la même viscosité.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Le mécanisme de dégradation du GR-S a été déterminé en étudiant systématiquement chacune des réactions susceptibles d'agir sur les scissions de la molécule de polymère.

Dégradation thermique.

La diminution du poids moléculaire d'un polymère peut être produite soit par rupture de certaines liaisons (par oxydation par exemple), soit par dépolymérisation : ces deux réactions peuvent être simultanées.

Pour déterminer l'importance des réactions de dépolymérisation dans la dégradation du GR-S, nous avons chauffé la solution de polymère sous vide.

Nous avons constaté que la dégradation thermique est négligeable jusqu'à 230°, ce qui confirme les résultats de Orr (33) et Madorski (34). Nous avons donc étudié la dégradation par l'oxygène aux températures inférieures à 200°.

Dégradation sous faible pression.

La variation de la dégradation avec la concentration de l'oxygène a été étudiée pour des fractions de différentes masses moléculaires : M_0 : 170.000, M_1 : 265.000, M_2 : 400.000, M_3 : 450.000.

Les solutions ont été chauffées à 110°, pendant 10 heures, dans des ampoules scellées sous différentes pressions. Un viscosimètre scellé permet de vérifier que la dégradation est terminée, c'est-à-dire que la viscosité ne change plus si l'on prolonge le chauffage.

La figure 2 illustre ces expériences.

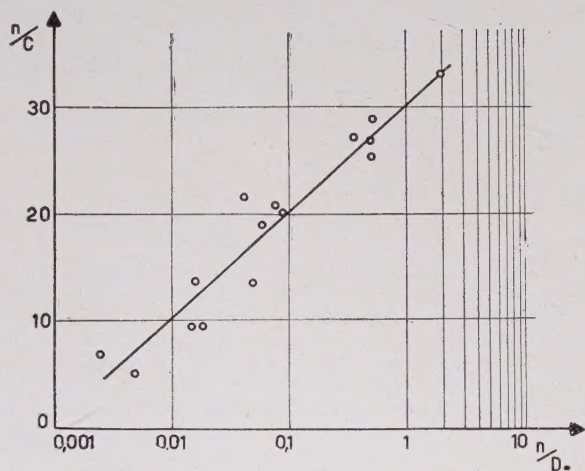


FIG. 2. — Dégradations sous différentes pressions. Nombre de molécules d'oxygène nécessaires pour une scission en fonction du nombre de molécules d'oxygène présentes par double liaison (abscisses logarithmiques). n : nombre de molécules d'oxygène par molécule de polymère; C : nombre de scissions par molécule de polymère; D_0 : nombre initial de doubles liaisons par molécule de polymère.

Pour une même quantité d'oxygène, la fraction de doubles liaisons rompues est indépendante de la masse moléculaire, quand celle-ci est assez grande.

Pour de faibles quantités d'oxygène, il y a prédominance des scissions sur les autres réactions d'oxydation, c'est-à-dire que le taux d'oxygène par scission croît avec la quantité d'oxygène présent.

Ce résultat n'est pas une observation isolée : Farmer et Sundralingam (44) ont déjà remarqué que le nombre d'atomes d'oxygène absorbés par liaison rompue croît avec le taux d'oxydation.

Si l'on désigne par D_0 le nombre total de doubles liaisons de la molécule de polymère avant la dégradation et par C le nombre de scissions par molécule de polymère, on constate que la valeur du rapport C/D_0 ne peut dé-

passer une certaine limite, $C/D_0 < 1/20$, quelle que soit la quantité d'oxygène en excès, c'est-à-dire que la masse moléculaire d'une fraction dégradée n'est jamais inférieure à 1.000-1.500, ce qui correspond sensiblement à 20 chaînons élémentaires de butadiène par molécule.

Dégradation par l'oxygène en excès.

La dégradation du GR-S en solution est une suite complexe de réactions d'oxydation. L'oxygène attaque les doubles liaisons, ce qui modifie le degré de saturation du polymère; la masse moléculaire diminue du fait que certaines liaisons sont rompues et il apparaît des peroxydes dans les produits de réaction. Les expériences que nous avons faites ont pour but de déterminer l'importance relative de chacune de ces réactions. Une partie des résultats expérimentaux a déjà été publiée en 1947 par M. Magat et moi-même (35). Nous avons mis en évidence une relation pro-

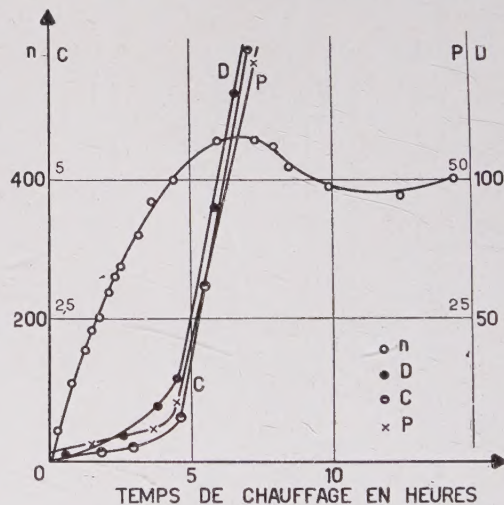
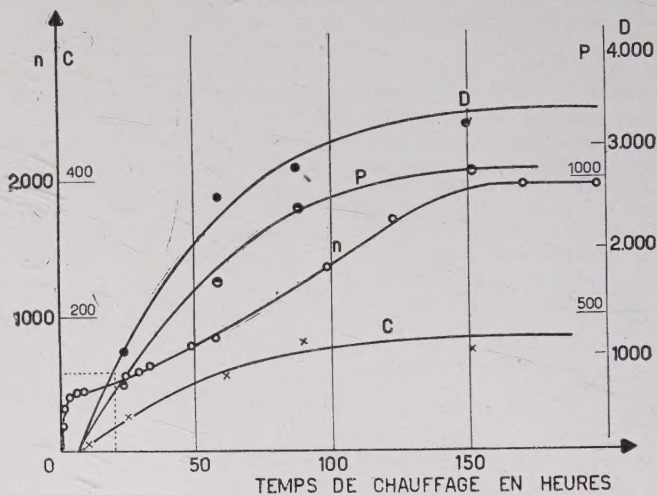


FIG. 3. — Dégradation par l'oxygène en excès (110° C). n : nombre de molécules d'oxygène absorbées par molécule de polymère; C : nombre de scissions par molécule de polymère; D : nombre de doubles liaisons disparaissant pendant la dégradation, c'est-à-dire différence entre le nombre de doubles liaisons D_0 existant initialement dans la molécule du polymère non chauffé et le nombre de doubles liaisons dosées au temps t dans la même molécule; P : nombre de groupements peroxydes par molécule de polymère.

bable entre la quantité de peroxyde formée, en fonction du temps de chauffage, et la variation de la masse moléculaire. Cette observation a été complétée par une étude plus approfondie des relations entre la non-saturation, les scissions et les peroxydes.

La méthode employée est décrite plus haut.

La masse moléculaire initiale de la fraction utilisée est 265.000 ± 5.000 et la température de chauffage $110^\circ \pm 0,5^\circ$.

Les résultats expérimentaux sont illustrés par la figure 3.

Les courbes C, D et P présentent des analogies : pendant les 5 premières heures de chauffage, elles sont confondues avec l'axe des temps, puis elles s'élèvent simultanément et au bout de 150 heures chacune d'elles atteint un palier horizontal.

La similitude de ces trois courbes nous a amené à déterminer le rapport qui pouvait exister entre le nombre de doubles liaisons disparues, le nombre de scissions et les peroxydes.

Les relations entre D, C et P ont été calculées au moyen des courbes de la figure 4, dont les échelles de coordonnées sont logarithmiques. La courbe D représente la variation du nombre de doubles liaisons disparues D par molécule en fonction du nombre C de scissions par molécule et la courbe P la variation du nombre de groupements peroxydes P par molécule en fonction du nombre de scissions C.

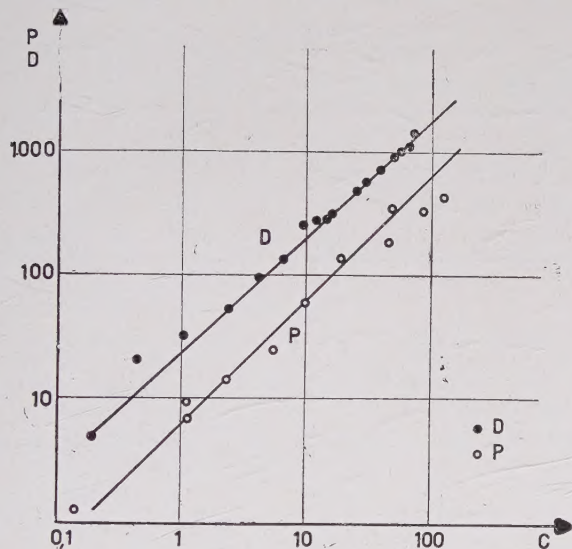


FIG. 4. — Relation entre saturation, scission et peroxydation.

Les deux droites obtenues ont un coefficient angulaire égal à 1. L'ordonnée à l'origine donne les relations

$$D = (20 \pm 2) C$$

$$P = (6 \pm 1) C$$

Ces relations sont vérifiées pendant toute la durée de la dégradation, c'est-à-dire qu'elles ne dépendent pas de l'avancement de l'oxydation.

Du point de vue chimique, ces relations s'interprètent ainsi : pendant la dégradation en présence d'excès d'oxygène, si 20 doubles liaisons d'une molécule ont été saturées, une seule de ces doubles liaisons a été le siège d'une scission, et $6/2 = 3$ le siège de peroxydation, ceci si l'on admet qu'il y a par double liaison 2 molécules d'oxygène à l'état de peroxyde, c'est-à-dire 2 groupements peroxydes.

Cette conclusion explique le fait que la masse moléculaire d'une fraction dégradée n'est jamais inférieure à 1.500

ce qui correspond à une molécule composée de 20 chaînons élémentaires de butadiène et de 3 motifs styrolène.

Notons que c'est la mise en évidence de ces relations entre saturation, scissions et peroxydation qui forme la clé du mécanisme de dégradation ; c'est sur ce fait qui, jusqu'alors, n'avait pu être observé que nous nous sommes appuyé pour établir le schéma des réactions (v. 2^e partie).

La dégradation du GR-S en solution est accompagnée d'une absorption d'oxygène (fig. 3, courbe n).

L'allure de cette courbe d'absorption ne permet pas de la décrire sous la forme d'une équation simple. Pour l'analyser, nous avons eu recours à un artifice qui consiste à admettre que la quantité totale d'oxygène absorbé est la somme des quantités absorbées par chacune des réactions élémentaires d'oxydation.

Dans le cas présent (fig. 5), nous avons soustrait de la courbe d'absorption expérimentale (courbe A) la quantité

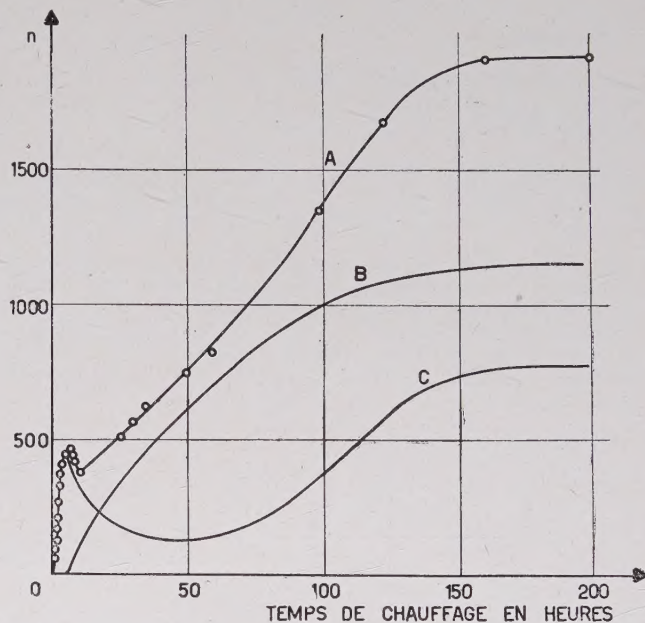
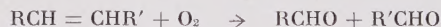


Fig. 5. — Absorption de l'oxygène.

d'oxygène absorbée par les réactions de scissions et de peroxydation (courbe B). Pour construire cette courbe B, nous admettons que chaque peroxyde contient une molécule d'oxygène et que chaque scission exige une molécule d'oxygène, suivant le schéma :



La courbe obtenue par différence (C) représente l'absorption de l'oxygène due aux réactions d'oxydation qui ne sont ni de scission ni de peroxydation.

La comparaison des courbes A et C facilite l'interprétation de la réaction d'absorption de l'oxygène.

Pendant les 5 premières heures, A et C sont confondues : c'est la période d'induction de la dégradation ; il se produit une première réaction entre l'oxygène et la solution ; remarquons que, contrairement aux réactions de scission, de saturation et de peroxydation, la réaction d'absorption d'oxygène ne présente pas de période d'induction et commence dès les premiers instants de chauffage. Après ces 5 heures de chauffage, la courbe C décroît : une partie de l'oxygène incorporé durant la période d'induction est utilisée par les réactions de scission et de peroxydation,

tandis qu'une autre partie est désorbée, comme le prouve la décroissance de A. Il se peut que l'initiation de la dégradation, c'est-à-dire l'apparition des premières scissions et des premiers peroxydes, provoque une décomposition partielle du premier produit d'absorption qui apporte sa contribution à l'oxygène utilisé pendant la période de coupures (de 5 à 70 heures). Au bout de 70 heures, la courbe C s'élève progressivement vers un palier (750 mol. O_2 /mol. polymère, soit 1 O_2 pour 5 doubles liaisons). Il apparaît donc entre 70 et 150 heures une nouvelle réaction d'oxydation qui peut être imputée à la formation d'alcools, aldéhydes, cétones, esters, époxydes, éthers, acides, dont la présence a été reconnue dans les produits d'oxydation des polyisoprènes (9, 36, 37, 38, 39, 40). La courbe C pendant cette période finale est en effet semblable aux courbes classiques d'oxydation des hydrocarbures, des aldéhydes ou des cétones (41). Nous n'approfondirons pas davantage l'étude de cette période, notre travail étant limité au mécanisme des scissions.

Peroxydation.

Les peroxydes présents dans les produits d'oxydation du GR-S jouent un rôle important dans le processus de la dégradation.

Pour le mettre en évidence, on peut étudier l'apparition des scissions dans une fraction de GR-S additionnée de peroxydes naturels provenant d'une solution préalablement dégradée.

La figure 6 donne les résultats de cette expérience. La courbe A représente en fonction du temps la viscosité d'une fraction de masse moléculaire $M = 175.000$ chauffée à 107° dans un viscosimètre scellé à l'air, et la courbe B la viscosité de la même fraction additionnée de solution de GR-S dégradé (1.000 groupements peroxydes par molécule).

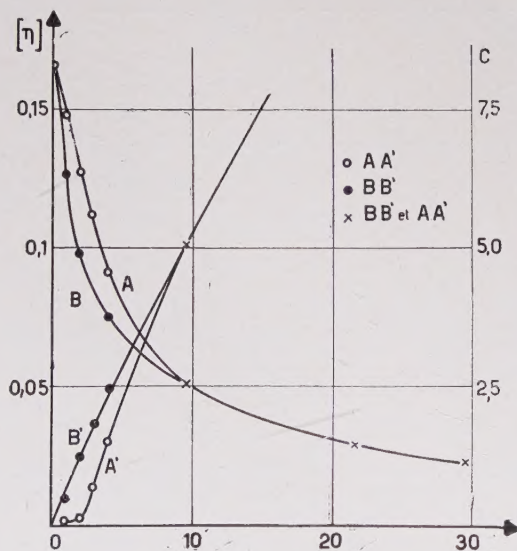


FIG. 6. — Dégradation naturelle et catalysée.

Les deux courbes sont séparées pendant environ 9 heures puis se confondent; le nombre total de scissions n'est pas augmenté par la présence de peroxydes, mais la vitesse de dégradation est modifiée. Ainsi, la viscosité diminue de moitié en 1 heure et demie pour la solution pure et en 3/4 d'heure pour la solution additionnée de peroxydes. Ceci est dû au fait que la présence de peroxydes supprime

la période d'induction des scissions. Les courbes A' et B' donnent en fonction du temps le nombre de scissions produites dans les deux solutions.

Le rôle des peroxydes dans ce cas a donc été d'initier la dégradation et de provoquer les scissions.

Mesrobian et Tobolsky (42) attribuent au peroxyde de benzoyle le rôle d'initiateur de chaînes de radicaux avec formation d'hydroperoxydes. Cependant, cette initiation ne se produit que si la concentration en peroxyde est très élevée.

Mais en réalité les peroxydes stables ne sont pas seuls responsables des scissions : si l'on interrompt une dégradation en cours en supprimant l'oxygène gazeux, la dégradation s'arrête immédiatement.

C'est ce que montre l'expérience suivante.

On chauffe pendant 2 heures à 140° une solution de GR-S dans une ampoule scellée en présence d'air. On interrompt le chauffage et l'on partage la solution entre deux ampoules dont l'une est scellée sous vide, et l'autre en présence d'air. Après 48 heures de chauffage à 140° , on détermine le nombre de scissions et la quantité de peroxydes relatifs à chacune des deux expériences.

Les résultats sont résumés dans le tableau 1.

TABLEAU 1

Temps de chauffage à 140°	Masse mol.	Scissions/mol.	Perox./mol.
Etat initial.....	180.000	0	0
2 heures, air.....	17.000	9	50
48 heures, vide....	16.000	10	0
48 heures, air.....	1.250	140	900

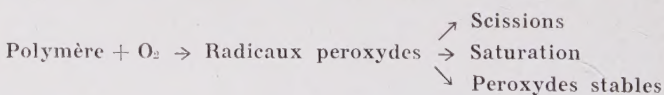
Le manque d'oxygène gazeux arrête la dégradation malgré la présence de peroxydes; ceux-ci sont décomposés mais cette décomposition ne provoque pas de nouvelles scissions.

Rappelons que la formation de peroxydes stables se fait simultanément avec les réactions de saturation et de scission.

Nous avons interprété ces phénomènes en supposant que l'oxygène gazeux réagit avec le polymère en donnant non pas des peroxydes stables, mais des radicaux peroxydes qui, ultérieurement, provoquent les réactions de scissions et de saturation et dont une partie se stabilise en donnant des peroxydes stables.

Nous avons constaté que la β -phényl-naphtyl-amine en solution (1 g/100 g de polymère) empêche la dégradation. Ce fait semble confirmer l'hypothèse précédente, si l'on admet que, comme dans le cas du caoutchouc naturel, un antioxygène peut agir comme désactivateur vis-à-vis des radicaux peroxydes formés (43).

On peut représenter schématiquement les principales étapes de la dégradation de la façon suivante :



La deuxième partie de ce travail donnera le mécanisme complet de la dégradation par oxydation du GR-S en solution et l'étude cinétique de ce mécanisme.

II. - Partie théorique et étude cinétique

Le mécanisme des réactions de scission dans l'oxydation du GR-S en solution est interprété au moyen d'une suite de réactions bimoléculaires.

Le premier point d'attaque du polymère par l'oxygène se ferait à la double liaison en formant un radical peroxyde $R-CH=CH-R' \rightarrow R.CH(OO)-\dot{C}H-R'$. Celui-ci, à son tour, additionnerait une molécule d'oxygène en donnant un radical biperoxyde $R-CH(OO)-CH(OO)-R'$. Ce dernier radical très actif serait en réalité le seul responsable des réactions de saturation et de scission, qu'il provoquerait en attaquant d'autres doubles liaisons.

La détermination des énergies d'activation et de l'ordre des réactions de scission, saturation et peroxydation confirme ce mécanisme.

Le but essentiel de ce travail est d'établir un schéma de réactions susceptible d'expliquer le phénomène de scission dans la molécule de GR-S, lorsqu'on fait agir l'air sur le polymère en solution.

A la lumière des résultats expérimentaux exposés dans la première partie de ce travail, et des théories de différents auteurs sur l'oxydation des oléfines, nous allons discuter quelles sont les réactions élémentaires possibles entre l'oxygène et la molécule de polymère, établir un mécanisme d'oxydation et en donner les vérifications d'ordre cinétique.

La réaction de scission rentre dans le cadre des réactions d'oxydation du fait qu'elle ne se produit qu'en présence d'oxygène. Mais elle ne peut être étudiée indépendamment des réactions de saturation et de peroxydation qui se produisent simultanément.

En réalité, la scission accompagne toujours le processus d'autoxydation du GR-S en solution.

Le GR-S s'apparente aux oléfines en tant que corps possédant des doubles liaisons. Cependant, le mécanisme d'oxydation proposé par Farmer, Bolland, Gee et leurs collaborateurs (45, 46, 47) n'explique pas les coupures de molécules, bien que Farmer ait signalé la présence de produits de scissions dans les composés d'oxydation du caoutchouc naturel.

Il n'en existe pas moins certains points communs entre les mécanismes de dégradation du GR-S et d'oxydation des oléfines.

a) Les deux processus sont des réactions en chaîne qui se propagent par l'intermédiaire de radicaux libres.

De nombreux travaux sur l'oxydation des hydrocarbures (48) ont établi que la réaction entre l'oxygène gazeux et les hydrocarbures en phase liquide est une réaction en chaîne.

Dans le cas du GR-S en solution, nous avons constaté que la réaction de scission ne présente pas les caractères d'une réaction en chaîne ramifiée : la loi exponentielle de la vitesse Ae^{kt} n'est pas vérifiée, la période d'induction pouvant être interprétée comme le temps nécessaire à l'établissement de l'état stationnaire. Après cette période, la loi du premier ordre par rapport aux doubles liaisons se trouve vérifiée.

D'autre part, l'influence de la température sur la vitesse de réaction étant conforme à la loi d'Arrhénius, il semble que le phénomène puisse être interprété par un mécanisme de réaction en chaînes droites, avec établissement d'un état stationnaire.

Rappelons toutefois (41) que certaines ramifications dites « dégénérées » n'altèrent pas sensiblement les caractères d'une réaction en chaîne droite, du fait que l'apport de radicaux dus à la ramification est très faible.

b) L'oxydation des oléfines et la dégradation du GR-S s'accompagnent l'une et l'autre de formation de peroxydes.

Toutefois, le mécanisme de cette formation semble très différent dans les deux cas.

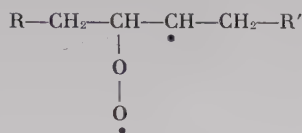
Farmer a constaté que dans les premiers stades de l'oxydation des polyisoprènes, tout l'oxygène est incorporé à l'état d'hydroperoxyde, sans qu'il y ait modification du degré de saturation, et c'est l'hydroperoxyde formé qui initie l'oxydation.

Dans le cas des hydrocarbures soigneusement débarrassés des peroxydes, George et ses collaborateurs (48, 49, 50) ont été conduits à admettre qu'avant l'apparition des peroxydes, il se forme des intermédiaires activés susceptibles de réagir avec l'oxygène. La chaîne se propagerait alors par molécules activées thermiquement, et non par radicaux libres.

Le GR-S semble être un cas intermédiaire : au début de l'oxydation, l'oxygène absorbé ne l'est pas sous forme de peroxydes, et ceux-ci n'apparaissent que lorsque la non-saturation diminue.

La comparaison entre le comportement des différentes oléfines va nous permettre de préciser le mécanisme d'oxydation du GR-S.

Le premier radical formé serait alors du type :



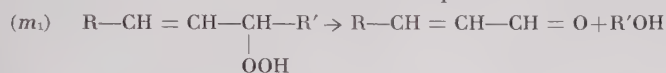
Nature des radicaux intermédiaires.

Les théories actuelles des réactions de scission font intervenir les radicaux libres de deux types : les radicaux hydrocarbonés R^* et les radicaux peroxydes ROO^* .

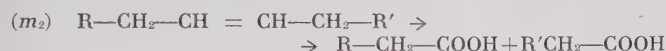
La plupart des réactions d'oxydation des hydrocarbures s'amorcent par l'arrachage d'un hydrogène mobile. Le premier radical formé est un radical hydrocarboné qui peut se combiner à l'oxygène pour donner un radical peroxyde. Celui-ci réagit sur l'hydrocarbure en fournissant un nouveau radical hydrocarboné (47).

Bien que ce mécanisme s'applique à l'oxydation des polyisoprènes (58), il n'explique pas l'existence de produits de scission. Farmer (59) fait remarquer que des scissions se produisent facilement et en quantité considérable à la double liaison $\gamma-\delta$ de l'ester sorbique et $\alpha-\beta$ du diphenylbutadiène, ainsi qu'à la double liaison des polyisoprènes (45). Il suppose qu'une réaction d'addition d'oxygène se produit à la double liaison avec formation de peroxyde, cyclisation puis scission.

Un travail très récent de Mitchell et Shelton (60) sur l'oxydation du 5 phényl-2-pentène met en évidence la possibilité de deux réactions de scission pour le GR-S :



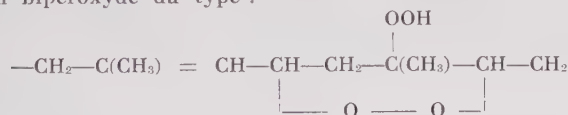
et



Signalons que les résultats expérimentaux de ces auteurs sont d'accord avec les nôtres : ils constatent, en effet, comme nous, que la diminution de la non-saturation a lieu simultanément avec l'apparition des produits d'oxydation (ce qui, à notre avis, met en doute la première réaction m_1).

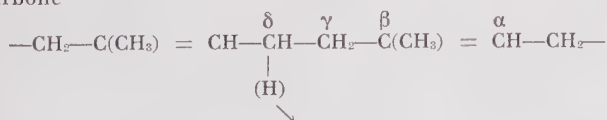
Leur analyse des produits de scission montre qu'il se forme d'abord des cétones et des aldéhydes, qui sont ensuite oxydés en acides et en esters.

Bolland et Ten Have (58, 47) ont constaté qu'au début de l'oxydation des polyisoprènes, l'oxygène était incorporé par groupes de 4 atomes, ce qui rend vraisemblable l'existence d'un biperoxyde du type :

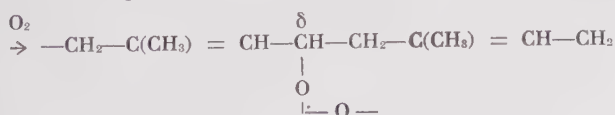


Il se formerait de la façon suivante :

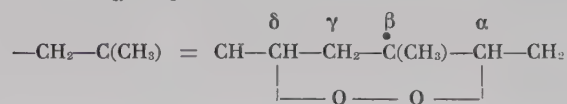
1) attaque du carbone δ et création d'un radical hydrocarboné



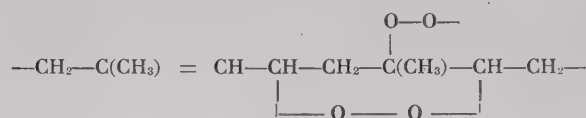
2) addition de l'oxygène sur le carbone δ et formation d'un radical peroxyde



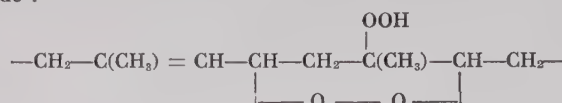
3) ouverture de la double liaison et cyclisation entre les carbones α et δ



4) addition d'oxygène sur le carbone β

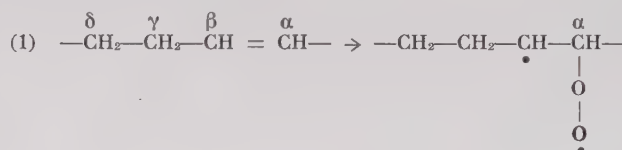


5) combinaison de l'hydrogène arraché par la réaction 1) avec le radical peroxyde β et formation d'un hydroperoxyde :

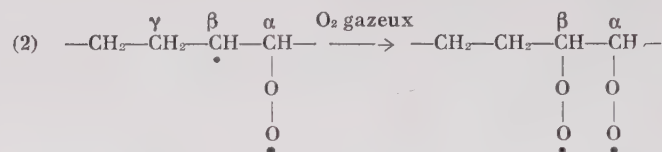


Ce mécanisme admis par Bolland et Farmer est fondé sur l'hypothèse que le premier point d'attaque de la molécule est le carbone δ .

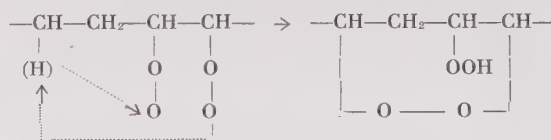
Si l'on admet, au contraire, pour le GR-S, que c'est l'ouverture de la double liaison qui a lieu de préférence à la substitution, le premier radical formé serait :



et cette réaction serait immédiatement suivie de l'addition d'une molécule d'oxygène en β :

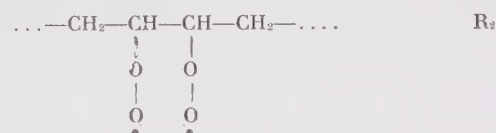
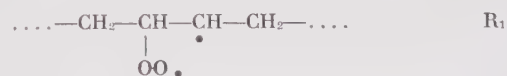


et de l'attaque du $\text{CH}_2\delta$ par le groupement αCOO avec cyclisation et migration d'hydrogène



On aboutirait donc au même type de peroxyde, mais la suite des réactions serait inversée par rapport à celle que propose Bolland.

Si nous appliquons ce processus au cas du GR-S, nous pouvons envisager la présence de deux types de radicaux peroxydes :



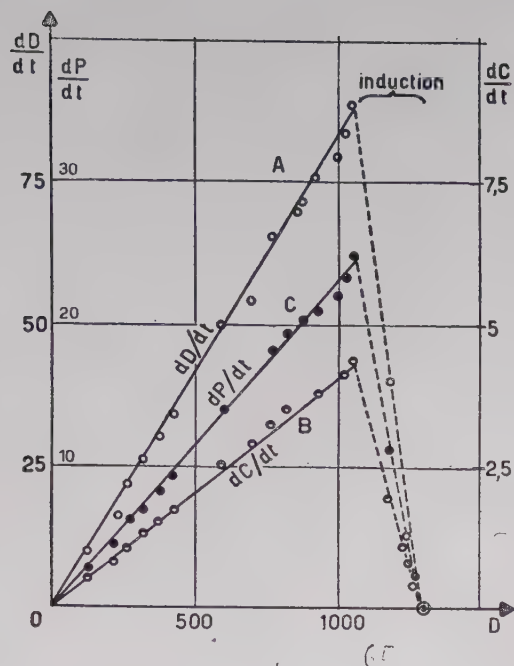


Fig. 7. — Variation des vitesses des réactions de saturation $\frac{dD}{dt}$, de scission $\frac{dC}{dt}$ et de peroxydation $\frac{dP}{dt}$ en fonction du nombre de doubles liaisons D présentes au temps t dans une molécule de polymère ($M_0 = 100.000$).

Les vitesses sont exprimées dans les unités suivantes :
 $\frac{dD}{dt}$ = nombre de doubles liaisons disparues dans un molécule de polymère en une heure de chauffage à 110°C ;
 $\frac{dC}{dt}$ = nombre de coupures apparaissant dans une molécule de polymère en une heure;
 $\frac{dP}{dt}$ = nombre de groupements peroxydes —O—O— apparaissant dans un molécule de polymère en une heure.

Ceci a été vérifié expérimentalement en étudiant la variation de ces vitesses en fonction de la concentration D en doubles liaisons. Nous constatons sur la figure 7, relative à une fraction de masse moléculaire initiale $M_0 = 100.000$ chauffée à 110° , que les courbes obtenues après la période d'induction sont des droites. Il en résulte que les trois réactions sont du premier ordre par rapport aux doubles liaisons et l'on déduit dans ce cas :

- (b') $-\frac{dD}{dt} = 8,2 \cdot 10^{-2} (D)$
 (a') $+\frac{dC}{dt} = 0,4 \cdot 10^{-2} (D)$
 (c') $+\frac{dP}{dt} = 2,3 \cdot 10^{-2} (D)$

Au début de la réaction, quand D est compris entre 1.050 et 1.300 (période d'induction), la loi du premier ordre ne se vérifie pas.

Il est d'ailleurs probable que l'état stationnaire n'est pas établi pendant cette période, et que les expressions des vitesses (a), (b), (c) données plus haut ne peuvent être valables.

Influence de la température.

La variation de la température modifie le rapport entre le nombre de groupements peroxydes et le nombre de scissions par molécule de polymère.

Nous avons trouvé expérimentalement que le rapport du nombre P de groupements peroxydes formés au nombre C de scissions était :

à 80°C $P/C = 4 \pm 1$, à 110°C $P/C = 6 \pm 1$ et à 140°C $P/C = 10 \pm 1$.

Une élévation de la température favorise donc la formation des peroxydes dont l'énergie d'activation E_P est supérieure à l'énergie d'activation E_C de la réaction de scission.

La différence entre E_P et E_C se calcule par la relation d'Arrhénius

$$K_P = A_P e^{-E_P/RT}$$

$$K_C = A_C e^{-E_C/RT}$$

où K_P et K_C sont respectivement les constantes de vitesses de réaction de peroxydation et de scission, A_P et A_C des facteurs indépendants de la température, R la constante des gaz ($R = 1,98$), T la température absolue.

Les réactions étant du premier ordre, le rapport des vitesses est :

$$\alpha = \frac{dP/dt}{dC/dt} = \frac{A_P}{A_C} e^{\frac{E_P + E_C}{RT}}$$

soit, en prenant les logarithmes :

$$-E_P + E_C = RT \log_n \alpha + RT \log_n \frac{A_C}{A_P}$$

En ajustant aux courbes expérimentales, on obtient :

$$-E_P + E_C = (-5 \pm 1) \text{ kcal/mol}$$

$$A_P/A_C = (3 \pm 1) 10^{-4}$$

La valeur de $-E_P + E_C$ ainsi déterminée concorde avec les déterminations directes de E_P et E_C .

Nous avons évalué les énergies d'activation des réactions de scission et peroxydation en étudiant l'influence de la température sur les vitesses (63).

$$E_C = 19 \pm 0,2 \text{ kcal/mol}$$

$$E_P = 25,5 \pm 0,5 \text{ kcal/mol}$$

d'où $-E_P + E_C = 6,5 \pm 0,7 \text{ kcal/mol}$

valeur concordant de manière assez satisfaisante avec le résultat précédent.

Energies d'activation des réactions d'absorption de l'oxygène.

Pendant la dégradation du GR-S, l'oxygène est absorbé de façon irrégulière. On distingue trois périodes : induction, période de coupures et période finale.

Notre étude de la vitesse d'absorption à différentes températures montre qu'il existe une énergie d'activation propre à chaque période.

$$E_{O_2 \text{ Ind.}} = (11 \pm 2) \text{ kc}$$

$$E_{O_2 \text{ Coup.}} = (16 \pm 0,2) \text{ kc}$$

$$E_{O_2 \text{ Fin.}} = (27,2 \pm 0,2) \text{ kc}$$

La valeur de l'énergie d'activation d'oxydation du GR-S en solution (période de coupures) est voisine de celle que Bolland a calculée pour la photo-oxydation du dihydromyrcène (di-isoprène) (*loc. cit.*) :

$$E_{rv} = 17 \text{ kcal/mol}$$

Le mécanisme de réaction en chaîne dépend des valeurs relatives des vitesses des réactions de propagation et d'arrêt.

Dans le cas du GR-S, la réaction (2) fournit les radicaux R_2 qui sont utilisés par les réactions (3), (5) et (6). Cette réaction (2) est en compétition avec la réaction (4) qui fournit le peroxyde stable.

Pour que la chaîne puisse se propager, il faut que la constante de vitesse de la réaction (2) soit plus grande que la constante de vitesse de la réaction (4).

La relation entre K_2 et K_4 peut être déterminée à partir des valeurs expérimentales des vitesses à 110°C [voir plus haut, équations (a) (b) (c), (a') (b') (c')].

Si l'on suppose que k_3 est grand par rapport à $k_5 - k_6$, on obtient finalement :

$$\frac{k_4}{k_2} = 0,39.$$

La valeur de k_2 est donc sensiblement 3 fois plus élevée que celle de k_4 .

Le fait que $k_2 > k_4$ est confirmé par la relation entre les énergies d'activation E_2 et E_4 .

Cette relation est tirée des équations (a) (b) (c) et de l'équation

$$-dO_2/dt = \frac{k_1 [1 + (k_3 + k_4) (k_3 + k_5 + k_6) (D) (O_2)]}{k_2 (k_5 - k_6) + k_4 (k_3 + k_5 + k_6)}$$

Si l'on admet que la constante k_1 est faible devant le produit $k_1 (k_2 + k_4) (k_3 + k_5 + k_6)$, le rapport des vitesses devient après simplification :

$$\frac{dP/dt}{-dO_2/dt} = \frac{k_4}{k_2 + k_4} \simeq \frac{k_4}{k_2}$$

Si E_P et E_{O_2} représentent respectivement les énergies d'activation expérimentales des réactions de peroxydation et d'oxydation, on aura :

$$E_P - E_{O_2} = E_4 - E_2 = 26 \text{ kc} - 16 \text{ kc} = 10 \text{ kc}$$

La réaction (4) de formation des peroxydes stables aura donc une énergie d'activation supérieure à l'énergie d'activation de formation des radicaux R_2 , ce qui permettra la propagation de la chaîne.

Conclusion.

L'étude que nous venons de présenter apporte au problème du vieillissement des faits nouveaux qui jettent quelque clarté sur le phénomène de scission.

Du point de vue expérimental, notre travail nous a permis de mettre au point une nouvelle technique permettant un dosage simultané de l'oxygène, des doubles liaisons, des peroxydes et des scissions.

Les résultats expérimentaux obtenus mettent en relief l'existence d'une relation étroite entre la variation du degré de saturation, des scissions et des peroxydes. Le fait que l'oxygène gazeux est indispensable à la réaction de coupure des molécules de polymère nous a amené à supposer l'existence d'un nouveau radical «biperoxyde», dont la présence explique sans ambiguïté le rôle complexe que jouent les peroxydes.

Il est à remarquer que, tandis que la plupart des travaux portent sur l'étude de petites molécules pouvant servir de modèles, nos recherches se fondent sur la technique opposée : l'étude des macromolécules étant en quelque sorte une étude au «microscope». C'est ainsi que le phénomène de scission est un test très sensible dans le cas des hauts polymères, tandis que l'analyse chimique des produits de scission de petites molécules présente des difficultés parfois insurmontables. C'est cet effet grossissant qui, indirectement, nous a permis d'établir la prédominance des réactions d'addition sur la double liaison, ces réactions d'addition se faisant de préférence aux réactions de substitution sur le CH_2 . Il semble ainsi qu'il existe une relation entre la structure des oléfines et le point d'attaque de l'oxygène. Il se peut que, dans certains cas, les réactions d'addition et de substitution soient simultanées. Il y aurait alors superposition de plusieurs mécanismes. Nous ne prétendons d'ailleurs pas avoir donné un mécanisme complet de l'oxydation du GR-S, mais seulement une suite de réactions en accord avec des résultats expérimentaux relatifs aux scissions.

Références.

- (1) M.C. THRODAHL, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 514 (1947).
- (2) J.R. SHELTON et H. WINN, *Ind. Eng. Chem.*, 38, 71 (1946).
- (3) J.O. COLE et J.E. FIELD, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 174 (1947).
- (4) L. BATEMAN, *Trans. I.R.I.*, 21, 118 (1945).

- (5) D.G. FISHER et J.R. SCOTT, *J. Rub. Res.*, 16, 44 (1947).
- (6) H.P. STEVENS, *India Rub. J.*, 109, 489 (1945).
- (7) A.E. JUVE, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 1494 (1947).
- (8) C.C. DAVIS et J.T. BLAKE, *Chemistry and Technology of Rubber*, Reinhold Publishing Corporation, New York (1937).
- (9) J.R. SHELTON et W.L. COX, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 392 (1953).
- (10) R.B. MESROBIAN et A.V. TOBOLSKY, *J. Polymer Sci.*, 2, 463 (1947).
- (11) F.J. SODAG, *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.*, 4, 647 (1946).
- (12) R.L. SCOTT, Thèse Princeton (1945).
- (13) J. DUCLAUX et E. WOLLMANN, *C.R. Acad. Sci.*, 152, 1580 (1911). *Bull. Soc. Chim.*, 27, 414 (1920).
- (14) A. TALALAY and M. MAGAT, *Synthetic Rubber from Alcohol*, Interscience Pub., New York (1945).
- (15) R.F. TUCKETT, *Trans. Faraday Soc.*, 41, 351 (1945).
- (16) H.H.G. JELLINEK, *Trans. Faraday Soc.*, 44, 345 (1948).
- (17) E.W. MONTROLL et R. SIMHA, *J. Chem. Phys.*, 8, 721 (1940).
- (18) H. MARK et R. SIMHA, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 611 (1940).
- (19) I.M. KOLTHOFF et T.S. LEE, *J. Polymer Sci.*, 2, 206 (1947).
- (20) A.R. KEMP et H. PETERS, *Ind. Eng. Chem. An. Ed.*, 15, 453 (1943).
- (21) J.L. BOLLAND, A. SUNDRLINGAM, D.A. SUTTON et G.R. TRISTRAM, *Trans. I.R.I.*, 17, 29 (1941).
- (22) S.J. PEACHEY, *J.S.C.I.*, 31, 1103 (1912).
- (23) C. DUFRASSE, *Rev. Gén. Caout.*, 18, 185 (1941).
- (24) C. DUFRASSE et J. LE BRAS, *Rev. Gén. Caout.*, 17, 9 (1940).
- (25) G.J. VAN AMERONGEN, *Rub. Chem. Techn.*, 19, 170 (1946).
- (26) A.S. CARPENTER, *Ind. Eng. Chem.*, 39, 187 (1947).
- (27) J. KOHMAN, *J. Phys. Chem.*, 33, 226 (1929).
- (28) R. MILLIGAN et B. SHAW, *Proc. Rub. Techn. Conf.*, Londres, 537 (1938).
- (29) J. LE BRAS, *Rev. Gén. Caout.*, 21, 243 (1944); *Rub. Chem. Techn.*, 20, 972 (1947).
- (30) T.R. DAWSON et B.D. PORRITT, *Trans. I.R.I.*, 2, 345 (1927).
- (31) S.J. PEACHEY et M. LEON, *J.S.C.I.*, 37, 55 (1918).
- (32) C. DUFRASSE et J. LE BRAS, *Caout. et Plast.*, 2, 37 (1939); *Rub. Chem. Techn.*, 13, 604 (1940).
- (33) S.L. MADORSKY, S. STRAUS, D. THOMPSON et L. WILLIAMSON, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 42, 499 (1949).
- (34) J.L. BOLLAND et W.J.C. ORR, *Trans. I.R.I.*, 21, 133 (1945).
- (35) J. LACAU et M. MAGAT, *Faraday Soc. Disc.*, 2, 388 (1947).
- (36) H. NAYLOR, *Trans. I.R.I.*, 20, 45 (1944).
- (37) E.H. FARMER et A. SUNDRLINGAM, *J. Chem. Soc.*, 121 (1942).
- (38) F. HILTON, *Trans. I.R.I.*, 17, 319 (1942).
- (39) G.F. BLOOMFIELD, *J. Chem. Soc.*, 356 (1943).
- (40) W.J. HICKINBOTTOM, *Nature*, 159, 844 (1947).
- (41) N. SEMENOFF, *Chem. Kinetics and Chem. Reactions*, Oxford (1935).
- (42) R.B. MESROBIAN et A.V. TOBOLSKY, *J. Polymer Sci.*, 2, 463 (1947).
- (43) J. LE BRAS, *C.R. Acad. Sci.*, 217, 297 (1943); *Rub. Chem. Techn.*, 18, 22 (1945).
- (44) E.H. FARMER et A. SUNDRLINGAM, *J. Chem. Soc.*, 125 (1943).
- (45) E.H. FARMER et D.A. SUTTON, *J. Chem. Soc.*, 116 (1942).
- (46) E.H. FARMER, *Trans. I.R.I.*, 21, 122 (1945).
- (47) J.L. BOLLAND, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, III, 1 (1949).
- (48) P. GEORGE, E.K. RIDEAL et S.A. ROBERTSON, *Proc. Roy. Soc.*, 185 A, 288 (1946).
- (49) P. GEORGE, *Proc. Roy. Soc.*, 185 A, 337 (1946).
- (50) P. GEORGE et S.A. ROBERTSON, *Proc. Roy. Soc.*, 185 A, 309 (1946).
- (51) C.C. PRICE et C.E. ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 1674 (1945).
- (52) J. PRAT, *Mém. Serv. Ch. Etat, Ministère P.I.*, 32, 319 (1945).
- (53) H.W. MELVILLE et W.F. WATSON, *Trans. Faraday Soc.*, 11, 89 (1918).
- (54) J. LE BRAS et A. SALVETTI, *Proc. 2nd Rubber Tech. Conf.*, Londres, 123, (1948).
- (55) J.L. BOLLAND et G. GEE, *Rub. Chem. Tech.*, 20, 609 (1947).
- (56) E.H. FARMER, *Trans. Faraday Soc.*, 38, 254 (1942).
- (57) L. BATEMAN, J. CUNNEEN et J.A. LYONS, *J. Chem. Soc.*, 2290 (1951).
- (58) J.L. BOLLAND et P. TEN HAVE, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 93 (1949).
- (59) E.H. FARMER, *Rub. Chem. Tech.*, 20, 366 (1947).
- (60) G.R. MITCHELL et J.R. SHELTON, *Ind. Eng. Chem.*, 45, 387 (1953).
- (61) J.L. BOLLAND, *Proc. Roy. Soc.*, 186 A, 218 (1947).
- (62) R.B. MESROBIAN et A.V. TOBOLSKY, *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 785 (1945).
- (63) J. LACAU, *C.R. Acad. Sci.*, 224, 917 (1947).

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

SOLUTIONS CONFORMES

Vu et approuvé :

Paris, le 15 mars 1953

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. CHATELET.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean SARRAILH.

